Citation A2

19 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑩ 公開特許公報 (A)

昭58-34857

⑤Int. Cl.³C 09 B 53/00

識別記号

庁内整理番号 6859--4H 毯公開 昭和58年(1983)3月1日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 7 頁)

匈毛髪染色剤および染色法

②特 願 昭57-128309

②出 願 昭57(1982)7月21日

優先権主張 ③1981年8月20日③西ドイツ

(DE) @P3132885.7

砂発 明 者 トーマース・クラウゼン

ドイツ連邦共和国デ - 6108パイ

テルシユタツト・ラインシユト ラーサ19

⑦出 願 人 ウエラ・アクチエンゲゼルシヤフト

ドイツ連邦共和国ダルムシユタ ツト・ベルリーネル・アレー65

個代 理 人 弁理士 新実健郎 外1名

明 細 舊

1. 発明の名称

毛髪染色剤および染色法

- 2. 特許請求の範囲
- (1) 顕色成分とカップリング成分の組合せを基本とし、これに必要に応じて一般に用いられている別の染料成分並びに一般に用いられている添加剤を補足した毛髪用酸化染色剤において、カップリング成分として下記一般式(I)で示される8.5 ジアミノビリジン誘導体あるいはこれらの、生理学上適切な形態の、塩を一個以上含有するととを特徴とする酸化染色剤。

$$H_2N$$
 OR^2
 OR^2

(とこで R^1 および R^2 はおたがいに関係なく CH_a , C_2H_6 あるいは C_2H_4 OH を あ ら わ し 、 R^8 はハロケン , C_1 ~ C_4 のアルキルあるいは C_1 ~ C_4 のヒドロキシアルキルをあらわす。)

- (2) 一般式(I)で示されるカップリング成分を約 0.
 01ないし 3.0 重量%、望ましくは 0.1 ないし 2.0 重量%、含有することを特徴とする、特許請求の範囲の第 1 項に記載の酸化染色剤。
- (3) カップリング成分として 8.5 ジァミノ-2.6 - ジメトキシビリジンを含有することを特徴と する、特許請求の範囲の第1項または第2項に 記載の酸化染色剤。
- (4) レゾルシン、4-クロロレゾルシン、2-メチルレゾルシン、2-アミノー4-(βーヒドロキシエチルアミノ)-アニソール、2.4-ジアミノフエニルエタノール、2.4-ジアミノフェノキシエタノール、2.4-ジアミノフェックにカーション、カーアミノール、8-アミノー2-メチルフエノール、8-アミノー6-メチルフエノール、4-ヒドロキシー1・2-メチレンジオキシベンゼンかよび4-アミノー1・2-メチレンジオキシベンゼンの中から選んだ、公知のカップリング成分を補足的に含

特問四58-34857(2)

有することを特徴とする、特許請求の範囲の第 1ないし8項いずれかに記載の酸化染色剤。

- (5) 頭色成分を 1.4 ジアミノベンゼン, 2.5 ジアミノトルエン, 2.5 ジアミノアニソール, 2.5 ジアミノベンジルアルコール, 3 メチル-4-アミノフエノールおよび 4 アミノフエノールの中から選ぶことを特徴とする、特許請求の範囲の第1ないし4項いずれかに記載の酸化染色剤。
- (6) カツプリング成分と顕色成分の組合せ合計量が約 0.1 ないし 5.0 重量%、望ましくは 0.5 ないし 8.0 重量%、であることを特徴とする、特許請求の範囲の第 1 ないし 5 項いずれかに記載の酸化染色剤。
- (7) 6 アミノー 2 メチルフエノール、6 アミノー 8
 ミノー 8 メチルフエノール、6 アミノー 8
 エトキシフエノール、ダイヤモンド・フクシン(C.I. 42510)、レザー・ルビー HF(C.I. 42520)、2 ニトロー 1.4 ジアミノベンゼン、2 アミノー 4 ニトロフエノール、2

- アミノー 5 - ニトロフエノール, アシッド・ブラウン 4 (C.I. 14805), アシッド・ブルー135(C.I. 18885), デイスパース・レッド 15(C.I. 60710), デイスパース・バイオレット 1(C.I. 61100), 1.4.5.8-テトラアミノアンスラキノン, および 1.4 - ジアミノアンスラキノンの中から選んだ染料成分を含有することを特徴とする、特許請求の範囲の第1ないし6項いずれかに記載の酸化染色剤。

- (8) 酸化防止剤、望ましくはアスコルビン酸あるいは亜硫酸ナトリウムを補助的に含有することを特徴とする、特許請求の範囲の第1ないし7 項いずれかに配載の酸化染色剤。
- (9) 水,低級脂肪族アルコール、脂肪アルコール 硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルペン ゼンスルホン酸塩、アルキルトリメチルアンモニウム塩、アルキルペタイン、オキシエチル化 脂肪アルコール、オキシエチル化ノニルフエノール、脂肪酸アルカノールアミド、オキシエチル化用的酸エステル、高級脂肪アルコール、酸

粉、セルロース誘導体、ワセリン、パラフイン油、脂肪酸、ラノリン誘導体、コレステリン、パントテン酸、ベタイン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、モノエタノールアミン、およびトリエタノールアミンの中から選んだ、一般に用いられている添加剤を含すすることを特徴とする、特許請求の範囲の第1ないし8項いずれかに記載の酸化染色剤。

- (d) 8.0 ないし11.5 の p H 値を示すことを特徴とする、特許請求の範囲の第1ないし9 項いずれかに記載の敵化染色剤。
- (11) 特許請求の範囲の第1ないし10項に記載の 毛髪用染色剤に酸化剤、特に過酸化水素、を添加した後、これを毛髪に塗布し、15ないし50 での温度において約10ないし45分間作用させ、次いで洗い流し、必要に応じてシャンプー およびリンスを行ない、最後に乾燥することを 特徴とする毛髪の酸化染色法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は顕色成分とカップリング成分とを基本とした毛髪の酸化染色剤、およびそれによる毛髪の酸化染色法に関するものであり、その場合にカップリング成分として 8.5 - ジァミノビリジン誘導体を使用することを特徴とする。

毛髪の染色に対して酸化染色剤は非常に重要な地位を占めている。 この場合染色は適当な酸化剤の存在下に特定の関色成分と特定のカップリング成分が反応することによつて行なわれる。

関色成分としては 2.5 - ジアミノトルエン、 4 - アミノフエノールおよび 1.4 - ジアミノベンゼンが主に用いられているが、 2.5 - ジアミノベンジルアルコールおよび 2 - (β-ヒドロキシエチル) - 1. 4 - ジアミノベンゼンも重要な地位を占めるではかられるではかられるではあるがテトラアミノベン・リミジンも関色成分として用いられることがある。カップリング成分としては主にαーナフトール、レゾルシン、4 - クロロレゾルシ

特開昭58-34857 (3)

ン、m-アミノフェノール、5-アミノー0-クレゾール、および2.4-ジアミノフエネトールや2.4-ジアミノアニソールの様なm-フェニレンジアミン誘導体が用いられている。この場合にm-フェニレンジアミン自身は、1.4-ジアミノベンゼンないしは1.4-ジアミノベンゼン誘導体として重要な地位を占めている。

人の髪の毛を染色するためには酸化染料に対して多数の特種な要求が付加される。すなわち毒物学上が皮膚科学上無害なものでなければならないと同時に、選み通りの染色を行なりとかできるものでなければならない。さらにはつているのなりにならない。さらにまた得られる毛髪染色物に対して日光ー、パーマー、酸ーシェび摩擦堅牢度がすぐれていることが要求

いられている添加剤を補足した毛髪用酸化染色剤において、カップリング成分として下記一般式(I)であらわされる 8.5 ー ジアミノピリジン誘導体あるいはこれらの、生理学上適切な形態の、塩を一個以上含有することを特徴とする酸化染色剤が、上に述べた課題に顕著に応じ得ることが見い出された。

$$H_2N$$
 NHR^8
 R^1O
 NOR^2

(とこで R^1 および R^2 はおたがいに関係なく CH_0 , C_2H_0 あるいは C_2H_4 OH をあらわし、 R^3 はハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ のアルキルあるいは $C_1 \sim C_4$ のヒドロキシアルキルをあらわす。)

本発明による毛髪用染色剤中にカップリング 成分として含有される、上記一般式(I)であらわ される 3.5 - ジアミノピリジン誘導体、たとえ は 3.5 - ジアミノー 2.6 - ジェトキシピリジン 8.5 - ジアミノー 2.6 - ジェトキシピリジンお よび 3.5 - ジアミノー 2.6 - ジェ(ターヒドロ される。いずれにしても着色毛髪は少なくとも 4 ないし 6 週間は日光, 化学薬品および摩擦に おかされることなく、堅牢であることが要求さ れる。

しかし毛髪の染色剤において青系カツブリング成分として現在使用されているmーフェニレンジアミンおよびその誘導体である 2.4 ージアミノトルエンないしは 2.4 ージアミノアニソール,並びに最近紹介された、たとえば 1 ーヒドロキシー 3 ーアミノー6 ークロロベンゼンない。 で表の分は、上に述べた毛髪用染色剤に対する要求を充分満足させるには至つていない。

これに基づいて本発明は上に述べた要求を充分に満足させ得る様な毛髪用染色剤並びに毛髪の染色法を提供することを課題として出発した。 そしてここに、顕色成分とカップリング成分の組合せを基本とし、これに必要に応じて一般に用いられている別の染料成分をよび一般に用

キシエチルオキシ) - ピリジン、は水によく溶ける。さらにとれらは、特にととに記載の毛髪 用染色剤の構成要素として、非常にすぐれた貯蔵安定性を示す。

毛髪用染色剤中における本発明によるカップリング成分 - 特に 3.5 - ジアミノー 2.6 - ジェトキシピリジンが好ましい - の含有量は約 0.01ないし 3.0 重量%、好ましくは 0.1 ないし 2.0 重量%、である。

毛髪用染色剤中にはこの他に補助的に公知のカップリング成分、特にレゾルシン、4-クロロレゾルシン、2-メチルレゾルシン、2-アミノー4-(β-ヒドロキシエチルアミノ)ーアニソール、2.4-ジアミノフエノキシエタノール、1.5-ジヒドロキシテトラリン、ホーアミノール、3-アミノー2-メチルフエノール、4-ヒドロキシー1.2-メチレンジオキシベンゼン、4-アミノー1.2-メチレンジオキシベンゼン、4-アミノー1.2-メチレンジオキシベンゼン、

特開昭58-34857 (4)

2.4 シァンファニソール、および 2.4 - シァミリフェネトール、を添加することができる。

公知の題色成分のうち、本発明による毛髪用 染色剤の構成要素として、特に 1.4 ージアミノ ペンゼン、 2.5 ージアミノトルエン、 2.5 ージ アミノアニソール、 2.5 ージアミノペンジルア ルコール、 3 ーメチルー4 ーアミノフェノール および4 ーアミノフエノールが挙げられる。

上に挙げたカップリング成分および顕色成分は毛髪用染色剤においてそれぞれ別々に保持することも、あるいはおたがいに混合した状態で保持することもできる。

とこに記載の毛髪用染色剤中に含有される顕色成分およびカップリング成分の組合せ合計量は約 0.1 ないし 5.0 重量%、望ましくは 0.5 ないし 8.0 重量%、である。

顕色成分は、カップリング成分に関して、一般にほぼ等モル量使用される。しかし顕色成分の量がカップリング成分の量に関して或程度過剰であつても過不足であつても差しつかえない。

ンスラキノンの様なアンスラキノン架料、を含 有し得る。

自明の様にカップリング成分および顕色成分、並びに他の染色成分は、それらが塩基である場合には生理学上適切な酸付加塩の形で、たとえば塩酸塩あるいは硫酸塩として、あるいはそれらが芳香族のOH 基を持つている場合には塩基塩の形で、たとえばフエノールアルカリ塩として、使用され得る。

毛髪用染色剤の中にはこの他にさらに一般に用いられている化粧品添加剤、たとえばアスコルビン酸や亜硫酸ナトリウムの様な酸化防止剤, 香油、コンプレックス形成剤、湿潤剤、乳化剤, 増粘剤、保護剤など、が含有され得る。

調合形態としてたとえば溶液、特に水溶液ないしはアルカリ性水溶液、の形態をとり得る。 しかし特に好ましい調合形態はクリーム, ゲル あるいはエマルジョンである。

との調合剤は、染料成分に、この様な調合剤 に対して一般に用いられている添加物を混合す さらに本発明による毛髪用染色剤は必要に応 じて補助的に他の染料成分、たとえば6-アミ ノー2ーメチルフエノール, 6ーアミノー8ー メチルフエノールおよび 6 - アミノー 3 - エト キシフェノール、並びに一般に用いられている 直接染料、たとえばダイヤモンド・フクシン(C.I. 42510) およびレザー・ルピーHF(C.I. 42520)の様なトリフエニルメタン染料。2 ーニトロー1.4 ージアミノペンゼン、2 ーアミ ノー4-ニトロフエノールおよび2-アミノー 5-ニトロフエノールの様な芳香族ニトロ染料。 アシッド・ブラウン4 (C.I. 14805) および アンツド・ブルー 135(C.I. 13385) の様を アソ染料, デイスパース・レッド15 (C.I. 60710) およびデイスパース・パイオレット 1 (C.I. 61100), さらに1.4.5.8 -テトラ アミノアンスラキノンおよび 1.4 - ジアミノア

ることによつて、調合される。

溶液, クリーム, エマルジョンあるいはゲル に対して一般に用いられている添加剤として、 たとえば水,エタノール,プロパノールおよび イソプロパノールなどの低級脂胞族アルコール, グリセリンの様なグリコールおよびプロピレン グリコールの様なグリコールエーテルなどの溶 剤;脂肪アルコール硫酸塩,アルキルスルホン 酸塩、アルキルペンゼンスルホン酸塩、アルキ ルトリメチルアンモニウム塩,アルキルペタイ ン、オキシエチル化脂肪アルコール、オキシエ チル化ノニルフェノール、脂肪酸アルカノール アミドおよびオキシエチル化脂肪酸エステルな どのアニオン系、カチオン系、両性あるいは非 イオン系界面活性剤から成る湿潤剤;あるいは 乳化剤;さらに高級脂肪族アルコール, 澱粉, セルロース誘導体,ワセリン,パラフイン油む よび脂肪酸などの増粘剤、その他さらにラノリ ン誘導体、コレステリン、パントテン酸および ベタインなどの保護剤が挙げられる。これらの

特開昭58-34857(5)

構成成分はその使用目的に対して一般に採用されている量において使用される。 たとえば調合剤中湿潤剤ないし乳化剤は約 0.5 ないし 3 0 重量%、他方増粘剤は約 0.1 ないし 2 5 重量%の 濃度で使用され得る。

本発明の方法に従つて毛髪を酸化染色する場合、まず、頭色成分とカップリング成分を基本とし、これに必要に応じて一般に用いられている他の染料成分並びに一般に用いられている添加剤を補足した毛髪用酸化染色剤において、カップリング成分として一般式(1)

ここに記載の毛髪用染色剤中に含有される3. 5 - ジァミノピリジン誘導体の製造法は公知である。たとえばドイツ特許公告明細書第2445002 号から相応の資料を得ることができる。

合成法を詳しく述べると、まず出発物質として2.6 ー ジクロローあるいは2.6 ー ジブロモピリジンが用いられる。適当なアルコレートによつてハロゲンを置換し、次いでニトロ化することにより、下記の反応式に従つて、相応の8.5 ー ジニトロー2.6 ー ジアルコキシピリジン(II)が得られる。次いでこの様にして得られたジニトロ化合物のニトロ基を処理することによつて所望の8.5 ー ジアミノー2.6 ー ジアルコキシ化合物(II)に導びく。

(ことでR'およびR2はおたがいに関係なくCHa, CaHs あるいは CaHoOH をあらわし、Ra はハロゲ ン、CI~CIのアルキルあるいはCI~CIのと ドロキシアルキルをあらわす。)であらわされ る 8.5 - ジァミノピリジン誘導体あるいはこれ らの塩を一個以上含有することを特徴とする酸 化染料を、使用直前に酸化剤と混合し、この混 合物を毛髪に塗布する。発色のための酸化剤と して主に過酸化水素、たとえばこの 6 %水溶液 あるいは尿素,メラミンあるいは硼酸ナトリウ ムに対する過酸化水素付加化合物が用いられる。 混合物を 1 5 ないし 5 0 ℃において約 1 0 ない し45分間、好ましくは80分間、毛髪に作用 させた後、水で洗い流し、乾燥する。場合によ つては水洗に続いて、シャンプで洗い、次いで 有機の弱酸、たとえばクエン酸あるいは酒石酸 でリンスを行ない、その後毛髪を乾燥する。

$$(X = C\ell, Br)$$

$$2OR^{-} (R = R^{1}, R^{2})$$

$$RO NOR$$

$$HNO*/H_{2}SO_{4}$$

$$NO_{2}$$

$$RO NOR$$

$$MH_{2}NOR$$

$$NH_{2}$$

$$NH_{2}$$

$$NO$$

$$NO$$

$$NO$$

$$M$$

$$M$$

$$NO$$

$$NO$$

$$M$$

$$M$$

$$M$$

$$NO$$

3.5 ージアミノー 2.6 ージアルコキシピリジンの N 置換誘導体は同様に有機合成化学文献中に記載されている通常の合成法に従つて簡単に得ることができる。この場合はまず 2.6 ージァ

特別昭58-34857 (6)

ルコキシピリジン化合物(I)をモノニトロ化し、次いでこのニトロ基を選元することによつてアミノ基に変える。次いでアミン窒素のモノアルキル化を行なう。その後新たにニトロ化を行ない、次いでこのニトロ基をアミノ基に転換処理することによつて最終製品に導びく。

本発明による毛髪用染色剤によれば、染料成分の種類および組合せを変えることによつて、ブロンドから褐色、灰色、鉛色、金色を経て青色および黒色に至るまで、幅広く、いろんを色合いに染め分けることができる。そして得られる色は濃度および日光堅牢度共に非常にすぐれている。

本発明により毛髪用染色剤中に一般式(1)で示される 8.5 ージアミノピリジン誘導体を使用するととによつて、たとえば公知の青色カップリング成分 2.4 ージアミノトルエン、 2.4 ージアミノアニソールおよび m ーフエニレンジアミンに比べて、 毒物学 および皮膚科学の面で著しい 進歩が見られるということは非常に 窓袋がある。

た様な関色成分 1.4 ージャと 1.4 ージャ 1.4 ージャ 1.4 ージャ 1.4 ージャ 1.4 ージャ 2.4 で 1.4 で 1

これだけでなく本発明による毛髪用染色剤中に含有される 8.5 - ジアミノビリジン 誘導体はいろんな色を幅広く染めることができるという特長を持つている。たとえば従来においてはカップリング成分を数種類混合して使用しなければ得るととができなかつた現代的な、強く 軍くオレンジ色来の金色を、 顕色成分として 4 - アミノフェノールを組合せることによつて容易に

すなわち本発明によるカップリング成分 8.5 ージアミノー 2.6 ージメトキシピリジンは、 2.4 ージアミノトルエンあるいは 2.4 ージアミノエチルベンゼンと違つて、アメス試験においてサルモネラーチフイムリウムーステメンに対してミユターゲン効果を示さない。

上に述べたビリジン誘導体はカップリング成分として関色成分である1.4 ージアミノベンゼンあるいはその誘導体と組合せることで乗いたの表にため、 2.4 ージアミノトルエン、 2.4 ージアミノトルエン、 2.4 ージアミノトルエン、 2.4 ージアニノール、 2.6 ージアミノトルエン、 2 ーアニノール、 2.6 ージアミノームー 0 の組合せからは得ることができない。

すなわちくすんだ灰色系統の色合を得るのに 不可欠である青色カップリング成分を上に述べ

得るととができる。

最後に本発明による毛髪用染色剤を使用すれば化学的に損傷していない白髪を問題なくきれいに塗覆染色することができる。

次に実施例によつて本発明の対象をさらに詳しく説明する。

実施例1 ゲル状の毛髪用染色剤

8.5 - ジアミノー2.6 - ジメトキシピリ ジン・ジ塩化水素	0. 7 5	g
2.5ージアミノトルエン硫酸塩	0.70	9
アスコルビン酸	0.80	g
高粘度ヒドロキシエチルセルロース	1.00	ġ
ヲウリルアルコール・ジグリコールエー テル硫酸ナトリウムの28%水溶液	5.00	g
22%のアンモニヤ	1 0.00	g
水	8 2. 2 5	9
	1 0 0. 0 0	9

上記の毛髪用染色剤 5 0 g を使用直前に 6 % の過酸化水素溶液 5 0 ml と混合し、この混合物 を人の髪に強布する。約 4 0 ℃において 8 0 分

. . . .

特別昭58-34857(ア)

間作用させた後、水で洗い、乾燥する。とれに よつて髪は深い宵味黒に染色される。

実施例2 ゲル状の毛髪用染色剤

2.6 - ジー (β - ヒドロキシエチルオキシ) - 3.5 - ジアミノビリジン・ジ塩化水紫	0. 5	g
2.5ージアミノトルエン硫酸塩	0.5	g
アスコルピン酸	0, 3	g
高粘度ヒドロキシエチルセルロース	1.0	g.
ラウリルアルコール・ジグリコールエー テル硫酸ナトリウムの28%水溶液	5.0	g
22%のアンモニャ	1 0.0	9
水	8 2.7	g
	1 0 0.0	9

上記の毛髪用染色剤 50 g を使用直前に 6 % の過酸化水素溶液 50 ml と混合し、この混合物をプロンドの人の髪に塗布する。 40 C において 80 分間作用させた後、水洗し、乾燥する。 これによつて髪は濃い青い色合いに染色される。

実施例3 ゲル化の毛髪用染色剤

無水亜硫酸ナトリウム	0.30	g	
ラウリルアルコール・ジグリコールエー テル硫酸ナトリウムの28%水溶液	8.5 0	g	
セチルアルコール	1 5.0 0	9	
22%のアンモニヤ	8.00	g	
水	7 7. 0 0	g	
•	100.00	g	

この毛髪用染色剤 5 0 9 を使用直前に 6 %の 過酸化水素溶液 5 0 ml と混合し、この混合物を 人の髪に塗布する。 4 0 ℃にかいて 8 0 分間作 用させた後、水で洗い流し、次いでクエン酸の 希薄溶液でリンスを行ない、最後に乾燥する。 これによつて髪は現代的なオレンジ系の金色に 染色される。

本出願中において示されているパーセント数 はすべて重量パーセント数である。

特許出顧人 ウエラ アクチェングゼルシャフト

代理人 新 実 健 郎 (外1名)

8.5 - ジアミノー 2.6 - ジメトキシピリ ジンージ塩化水素	0.08 9
1.4ージアミノベンゼン	0.80 9
レゾルシン	0.25 9
アスコルビン酸	0.80 9
オレイン酸	15.00 9
イソプロパノール	7.00 9
2 2%のアンモニヤ	1 0.00 9
水	67.07 9
	100.00 9

上記の毛髪用染色剤 50 g を使用直前に 6 % の過酸化水素溶液 50 ml と混合し、この混合物を人の髪に塗布して 40 ℃において 8 0 分間作用させる。その後水で洗い流して乾燥する。これによつて髪は自然なくすんだブロンドに染色される。

実施例4 クリーム状の毛髪用染色剤

0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0		
3.5 - ジアミノー 2.6 - ジメトキシビリ ジンージ塩化水薬	0.60	9
4-アミノフエノール	0.80	g